

6-1 개요

흡착이란 고체와 기체, 기체와 액체 등의 계면에서 기체 혹은 액체 혼합물 중의 목적 성분을 제3의 물질을 이용하여 분리하는 조작으로, 제3의 물질을 흡착제(adsorbent), 흡착되어지는 목적 성분을 흡착질(adsorbate), 흡착제와 흡착질을 조합한 것을 흡착계(adsorption system)라 한다. 흡착제로는 다공성의 넓은 표면적을 가진 물질이 쓰이며 이것은 그림 6-1과 같이 packed column내에 있다.

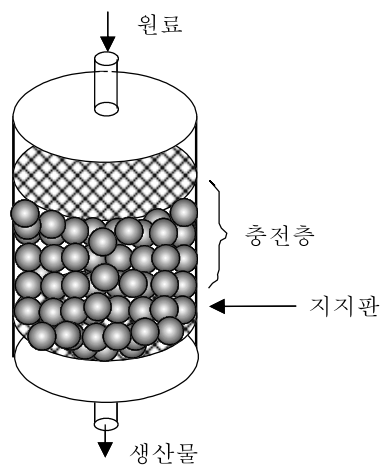


그림 6-1. 충전탑 시스템

화학 공업에서 흡착제를 사용하여 기체 혹은 액체 혼합물을 분리, 정제하거나 불순물의 제거, 유용성분의 회수 등을 행하는 경우가 많다. 공기로부터 산소와 질소의 생산하거나 다공성의 활성탄 등을 흡착제로 사용하여 공기 정화, 하수 및 산업폐수의 고도 처리 등 공해 방지 관련 분야 등에 널리 이용되어지고 있다.

흡착(adsorption)은 예를 들어 기체가 고체표면에 접촉되었을 때 기상 농도에 비해 고체표면의 농도가 더 높아지는 현상이다. 흡착과 유사한 현상으로 접촉된 물질이 계면에만 모이지 않고 다른 물질 내로 투과 확산되어 농도가 전체적으로 증가되는 경우를 흡수(absorption)라고 부른다. 또한 흡착과 흡수가 동시에 진행되거나 계면이 애매하여 두 현상을 명확하게 구별하기 어려울 때는 수착(sorption), 계면에 흡착된 어느 물질의 농도가 감소되는 현상을 탈착(desorption) 이라고 부른다.

1. 흡착(adsorption)

흡착은 계면에서 어느 물질의 농도가 증가하는 현상으로 기상, 용액 등의 균일상으로부터 기체 혹은 용질분자가 고체표면과 액상의 계면에 머물게 되는 현상이다.

고체표면에 기체가 응축, 액화되어 농도가 커지는 현상을 흡착이라고 부르지는 않는다. 이 경

우에는 계의 온도가 끓는점보다 낮아 고체표면에 액체가 덮혀지기 때문이다. 흡착에는 화학흡착(chemical adsorption)과 물리 흡착(physical adsorption)의 두 종류가 있다. 화학 흡착은 흡착제와 흡착된 물질사이에 화학 결합이 생성되는 경우로서 새로운 종류의 표면 화합물이 형성된다고 할 수 있다. 화학 흡착으로서는 구리 표면에 수소가 해리흡착 하는 것을 들 수 있다. 물리 흡착은 주로 분자간의 상호인력에 의해서 일어나며 London dispersion 인력, 영구 쌍극자, 유도 쌍극자 및 quadrupole 쌍극자 등 흡착제와 흡착 분자간의 Van der Waals형의 비교적 약한 인력에 의해서 일어나는 가역 현상이다. 분리조작은 주로 물리흡착에 의해 이루어진다.

기체가 흡착되면 표면에 흡착층이 형성되고 그 바깥쪽에 기체가 있다. 흡착 상태는 고체 표면(흡착제)을 완전히 덮는 상태고 있고, 흡착제의 특정한 흡착점에 드문드문 흡착되는 상태도 있다.

2. 흡수(adsorption)

접촉된 물질이 경계면에만 모이지 않고 다른 물질 내로 투과 확산되어 농도가 전체적으로 증가되는 경우로서 기체 혹은 용액 중의 용질 분자가 이것과 접하는 고체 혹은 액체의 내부로 확산되는 현상을 흡수라 한다. 염화수소의 물로 용해와 수소가 알칼리 금속, 팔라듐 내로 해리하여 용해되는 것 등이 한 예이다.

3. 수착(sorption)

수착은 표면현상이지만 이에 동반해서 고체 흡착제 내부로 기체가 침투하여 흡수가 일어나는 경우, 흡수와 흡착간의 구별이 어려워져 양쪽을 포함하여 이와 같은 용어를 사용한다. 또 흡수가 아니고 세공의 흡착이나 모관 응축 등 흡착이외의 현상을 동반하는 경우에 많이 사용되고 있다.

4. 탈착(desorption)

탈착은 경계면에 흡착된 어느 물질이 떨어져나가 표면 농도가 감소하는 현상으로 기체분자의 운동에너지와 흡착된 상태에서 안정화된 에너지의 차이에 따라 흡착과 탈착의 변화 방향이 결정된다.

6-2 흡착원리 (principle of adsorption)

1. 고정층(fixed-bed)에서의 농도분포

고정층은 고체의 흡착제를 충전시킨 층(bed)이다. 고정층 흡착에서 유체상과 고체상에서의 흡착질의 농도들은 시간과 흡착층의 위치에 따라 변한다. 새로운 고정층에서 흡착이 시작되면

초기에는 대부분의 물질전달이 유체가 처음으로 새 흡착제와 접촉하는 흡착층 입구 근처에서 일어나게 된다. 출발점에서 고체가 흡착질등을 갖고 있지 않으면 유체의 농도는 거리에 따라 지수적으로 떨어져 흡착층 끝에 이르기 전에 0으로 된다. 이 농도 모양은 그림 6-2(a)의 곡선 t_1 과 같다. 여기서, c/c_0 는 원료 속의 흡착질 농도에 대한 유체속의 흡착질 농도 비이다. 몇 분이 경과하면 입구 근처의 고체는 거의 포화되고 물질전달의 대부분은 입구에서 멀리 떨어져 일어남을 알 수 있다. 농도구배는 곡선 t_2 와 같은 S자 모양으로 된다. 농도변화가 대부분 일어나는 지역을 물질전달 영역이라고 하며, 그 범위는 $c/c_0 = 0.95$ 에서 0.05까지로 취한다. 시간이 경과함에 따라 물질전달 영역은 t_3 및 t_4 와 같이 흡착층 아래쪽으로 이동한다.

고체의 흡착된 흡착질의 평균농도에 대해서도 비슷한 모양을 그릴 수가 있다. 즉, 입구에서 고체가 거의 포화되어 물질전달 영역에서 농도가 크게 변하지만 흡착층 끝에서 농도가 0이 된다. 고체상의 실제농도를 도시하는 대신 고체와 평형을 이루는 유체상의 농도를 시간 t_2 에 대하여 점선으로 표시하였다. 흡착층내의 같은 위치 x 에서 이 농도는 반드시 실선으로 표시된 실제의 유체농도보다 작아야 하며, 이 때 두 농도의 차는 물질전달의 구동력이며 이 차이가 큰 곳에서 물질전달이 잘 일어난다.

2. 파과곡선(breakthrough curve)

그림 6-2(a)와 같이 고정층내의 농도 모양을 측정할 수 있는 내부 검지지를 갖는 고정층은 거의 없다. 그림 6-2(b)와 같이 흡착층을 나가는 유체에 대한 농도 대 시간의 곡선을 파과곡선(breakthrough curve)이라고 부른다. 시간 t_1 과 t_2 에서 배출 농도는 그림 6-2(b)와 같이 0이다. 대개 공정은 2개의 흡착층을 병렬로 연결하여 사용하며 먼저 사용 중이던 흡착층의 농도가 분기점(break point)에 도달하면 원료공급을 새로운 흡착제 층으로 바꾸고 먼저 사용한 흡착층은 재생과정을 거친다. 이 때 분기점은 원료 속의 흡착질 농도에 대한 유체 속의 흡착질 농도 비, 즉 (c/c_0)가 0.05 또는 0.1인 때를 택하지만, 이는 처리된 유체의 마지막 부분의 농도이기 때문에 시작점에서 분기점까지 제거된 용질의 평균 분율은 0.99 이상일 때가 많다.

흡착이 분기점을 지나서 계속되면, 상대농도(c/c_0)는 약 0.5까지는 급히 올라가며, 그 다음에는 그림 6-2(b)에서 보는 것처럼 천천히 1.0에 접근한다. 이 S 곡선의 모양은 내부 농도분포곡선 모양과 거의 대칭일 때가 많다. 물질수지에 대해 파과곡선과 $c/c_0 = 1.0$ 인 직선 사이의 면적은 전체 흡착층이 공급원료와 평형에 도달할 때 흡착된 총 용질량에 비례함을 보여 준다(빗금부분). 또한 흡착된 양은 t^* 에서의 점선 왼쪽까지의 직사각형 면적에 비례한다. t^* 는 수직파과곡선의 이상적 흡착시간이다. 대칭곡선에서 t^* 는 c/c_0 가 0.5에 도달하는 시간이다. 흡착층을 통한 전면(front)의 이동과 t^* 에 대한 공정변수의 효과는 간단한 물질수지에 의해 얻을 수 있다. 흡착층 단위단면적에 대한 용질 공급속도(flux)는 공탑속도(superficial velocity)인 u_0 와 농도를 곱한 것이다.

$$F_A = u_0 c_0 \quad (6-1)$$

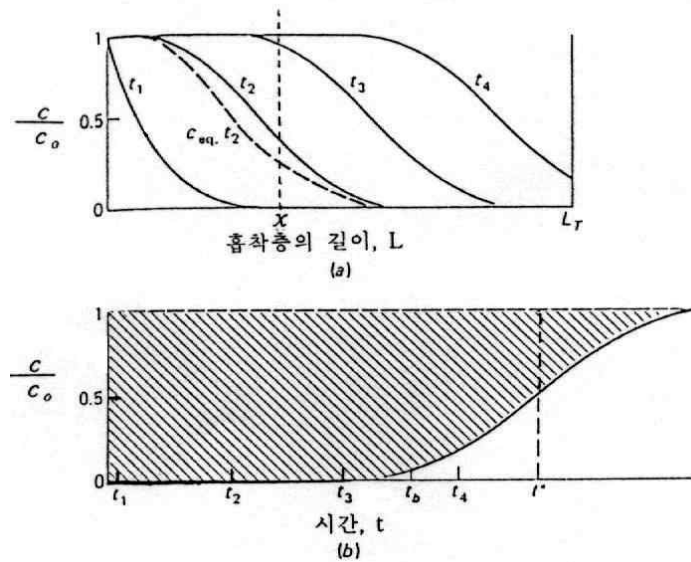


그림 6-2. 고정층내의 흡착에 대한 농도분포(a)와 파과곡선(b)

이상적인 파과곡선의 경우 파과곡선은 수직으로 나타나고 물질수지에 의해 t^* 시간동안에 공급된 모든 용질의 양과 고체상의 농도를 초기값 W_0 로부터 평형값 또는 포화값인 W_{sat} 까지 증가시키는데 소요된 흡착질의 양이 동일해야 하므로 이를 식으로 나타내면,

$$u_0 c_0 t^* = L \rho_b (W_{sat} - W_0) \quad (6-2)$$

또는

$$t^* = \frac{L \rho_b (W_{sat} - W_0)}{u_0 c_0} \quad (6-3)$$

로 나타낼 수 있다.

여기서 L 과 ρ_b 는 각각 흡착층의 길이와 겉보기 밀도이다. 새 탄소나 완전히 재생된 탄소인 경우, $W=0$ 이지만 완전한 재생에는 너무 비용이 많이 든다.

분기점시간 t_b 는 항상 t^* 보다 작으며 분기점에서 흡착된 용질의 실제량은 그림 6-3에서 보는 바와 같이 시간 t_b 까지 파과곡선을 적분해서 구할 수 있다. 물질전달 영역이 흡착층의 전체 길이에 비해 상대적으로 좁으면, 파과곡선은 그림 6-3(b)와 같이 더욱 가파르며 분기점에서 흡착제의 용량이 대부분 이용된다. 물질전달 영역이 거의 흡착층 길이만큼 길면, 파과곡선이 그림 6-3(a)와 같이 크게 연장되어 흡착층의 상당부분이 활용되지 못한다. 흡착제를 효율적으로 이용하고 재생에 드는 에너지 비용을 절감하기 위해서는 물질전달 영역이 좁아야 한다. 물질전달 저항이 없고, 축방향의 분산(dispersion)이 없는 이상적인 경우에는 물질전달 영역이 무한소 폭

이 되며, 파과곡선은 모든 고체가 포화될 때 0에서 1.0까지의 수직선이 된다.

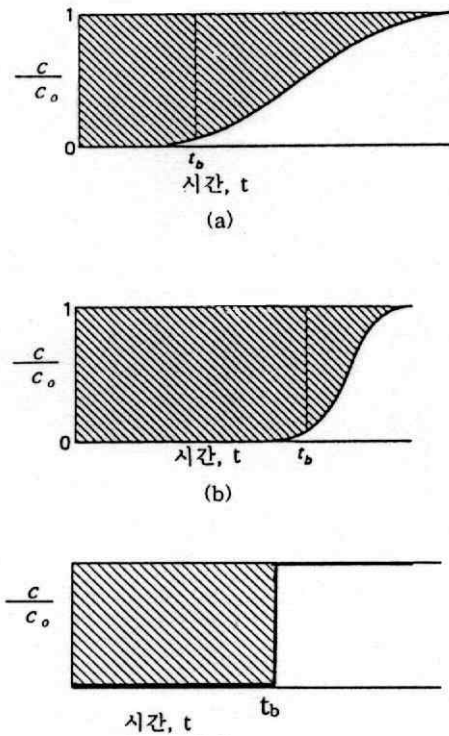


그림 6-3. 물질전달 영역이 넓고(a) 좁은(b) 경우 및 이상적인(c) 파과곡선의 비교

3. 규모확대(scale-up)

물질전달 영역의 폭은 물질전달속도, 유량 및 평형곡선의 모양에 의존하며 영역의 폭과 농도 분포곡선을 예측하는 방법들이 알려져 있지만, 그 결과도 물질전달 관계식이 불확실하기 때문에 부정확하다. 일반적으로 흡착장치는 작은 지름의 흡착층에서 행한 실험실 테스트결과를 이용하여 대형화하는데, 큰 장치는 똑같은 입자크기와 공탑속도로 설계된다. 이 때 흡착층의 길이는 다음에 설명하는 것처럼 실제와 동일한 크기일 필요가 없다.

4. 사용되지 않는 흡착층 길이

등온선의 형태가 우호적인 경우(위로 블록), 물질전달 영역 내에서의 농도 분포는 순식간에 특정한 모양과 폭을 갖게 되며 이 영역이 흡착층 아래로 이동해도 변하지 않는다. 따라서, 흡착층 길이를 달리한 시험에서도 파과곡선의 모양은 같으며 고정층의 길이가 길 때 물질전달 영역의 고정층 전체에 비하여 적은 부분에 해당하며 고정층의 더 많은 부분이 활용된다. 분기점에서

흡착층 입구와 물질전달영역 시작점 사이에 있는 고체는 완전히 포화된다. 즉 원료와 평형을 이룬다. 물질전달 영역내의 고체는 거의 포화된 상태에 있는 것으로부터 거의 흡착질이 없는 상태까지 다양하므로 평균하여 이 고체는 약 절반이 포화된다고 가정할 수 있다. 이것은 물질전달 영역 내에 있는 고체의 약 절반이 포화되고, 나머지 절반은 사용되지 않는 것에 해당한다. 확대설계 원리는 사용되지 않은 고체의 양이나 사용되지 않은 흡착층의 길이가 총 흡착층 길이에 따라 변하지 않는다는 것이다.

파과곡선으로부터 사용되지 않는 흡착층 길이는 공정초기부터 분기점까지 흡착된 용질의 총 양을 적분하여 구한다. 고체의 용량은 전체 파과곡선의 적분에 의하거나 별도의 평형시험으로부터 구해진다. 이 두 양의 비는 분기점에서 이용된 흡착층 용량의 비율이며, 1.0에서 이 비율 뺀 것이 사용되지 않은 비율이다. 미사용 비율은 흡착층이 상당길이(LUB)로 환산되며, 일정하다고 가정한다. 분기점시간은 이상시간과 이용된 흡착층의 비율로부터 다음과 같이 계산된다.

$$t_b = t^* \left(1 - \frac{LUB}{L} \right) \quad (6-4)$$

6-3 평형 ; 흡착 등온선 (equilibria ; adsorption isotherms)

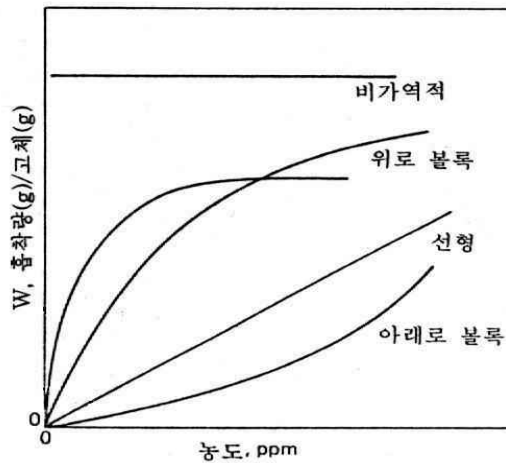


그림 6-4. 흡착 등온선

흡착 등온선은 주어진 온도에서 유체상에서 흡착층의 농도와 흡착제 입자 속의 흡착질 농도간의 평형관계이다. 기체의 경우 농도는 일반적으로 분압 또는 몰%로 표시된다. 액체의 경우에는 ppm과 같은 질량단위로 농도를 표시한다. 고체 위의 흡착질 농도는 흡착제의 단위 질량당 흡착된 질량으로 주어진다.

1. 등온선의 유형

몇 가지 전형적 등온선 모양이 그림 6-4 에 그래프로 표시되어 있다. 선형 등온선은 원점을 통과하며, 흡착량은 유체내의 흡착질의 농도에 비례한다. 위로 볼록한 등온선은 원점을 통과하며, 흡착량은 유체속의 농도에 비례한다. 위로 볼록한 등온선들은 유체농도가 낮아도 비교적 높은 고체 부하를 얻을 수 있기 때문에 흡착에 유리한(favorable) 형이다. 이러한 형태의 등온선에 몇 가지 종류가 있다. Langmuir 등온선은 아래와 같이 표현한다.

$$W = W_{\max} \left[\frac{K_c}{1 + K_c} \right]$$

(6-5)

여기서 W 는 단위흡착제당 흡착질 부하, c 는 유체 속의 흡착질농도, 그리고 K 는 흡착상수이다. K 가 커서 $Kc \gg 1$ 면, 등온선은 아주 유리한 형이며, $Kc \ll 1$ 이면 등온선은 거의 직선이다. Langmuir 등온선은 균일한 표면을 가정해서 유도된 것이지만 이 관계식은 기체가 약하게 흡착되었을 때 상당히 잘 맞는다. 액체로부터의 흡착인 경우에는 경험식인 Freundlich 식

$$W = b c^m$$

(6-6)

이 더 잘 맞는다. 여기서 b 와 m 은 상수이고 $m < 1$ 이다. 아주 유리한 등온선의 한계 상황은 비가역 흡착으로, 이 경우 흡착된 양은 농도가 아주 낮아질 때까지 농도에 무관하다.

모든 계는 온도가 증가함에 따라 흡착량이 감소한다. 흡착질은 모든 경우에 온도를 높임으로써 제거될 수 있다. 그렇지만, 등온선이 선형일 때보다 흡착이 아주 유리한 형이거나 비가역적인 경우에 훨씬 더 높은 온도를 필요로 한다.

2. Langmuir 흡착 등온선

1) 단일성분이 흡착되는 경우의 Langmuir 등온선

Langmuir 흡착 등온선은 다음과 같은 가정에 근거하여 유도되었다.

1. 기체분자는 흡착점마다 하나씩 흡착되며 고정되어 있다.
2. 모든 흡착점의 흡착에너지는 균일하며 흡착된 분자간에 상호 인력이 없다.
3. 흡착은 비어 있는 흡착점과 기체 분자간의 충돌에 의해서 이루어진다.
4. 탈착은 흡착된 기체량에 비례한다.

흡착속도가 압력과 비어있는 흡착점의 넓이에 비례하므로 다음과 같이 표시될 수 있다.

$$r_{ads} = kP_A(1 - \theta_A)$$

(6-7)

r_{ads} : 흡착속도

k : 흡착 반응속도 상수

P_A : 흡착 평형 압력

θ_A : 흡착질 A의 덮힘 정도(coverage)

탈착 속도는 흡착질 A의 덮힘정도에 비례한다고 가정하면

$$r_{des} = k' \theta_A$$

(6-8)

k' : A의 탈착반응 속도 상수

평형 상태에서는 흡착속도와 탈착속도가 같으므로 ($r_{ads} = r_{des}$)

$$kP_A(1 - \theta_A) = k' \theta_A$$

(6-9)

따라서

$$\theta_A = \frac{kP_A}{k' + kP_A} = \frac{kP_A/k'}{1 + kP_A/k'} = \frac{KP_A}{1 + KP_A}$$

(6-10)

여기서,

$K = k/k'$: 흡착평형 상수

덮힘 정도 θ_A 는 흡착질 A가 흡착된 양(V)을 단일층 형성에 필요한 기체의 양으로 (V_M) 나눈 것으로 표시할 수도 있으므로

$$\theta_A = \frac{V}{V_M}$$

(6-11)

(6-10)와 (6-11)에서

$$V = V_M \cdot \frac{KP_A}{1 + KP_A} \quad (6-12)$$

이 식에서 흡착된 양은 흡착평형 압력이 낮을 때는($KP_A \ll 1$) 압력에 비례하고, 흡착 평형 압력이 높을 때($KP_A \gg 1$) 흡착된 양에 수렴하게 된다.

이를 그림으로 표시하면 아래와 같다.

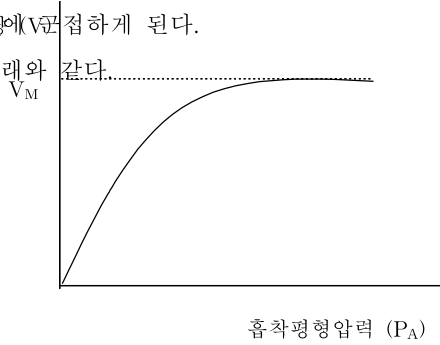


그림 6-5. Langmuir 흡착등온선

흡착이 Langmuir 흡착등온선에 따른다고 가정하고 V_M 과 K 를 실험적으로 구하기 위하여는 각 P_A 에 대해 V 를 구한 데이터를 아래식을 이용할 수 있도록 변형한다.

$$\frac{P_A}{V} = \frac{1}{V_M K} + \frac{P_A}{V_M}$$

(6-13)

식 (6-13)에서 P_A/V 와 P_A 를 $\frac{P_A}{V}$ 하면 그림 6-6과 같이 기울기는 $1/V_M$ 이 되고 절편이 $1/V_M K$ 이 된다. 여기서부터 V_M 과 K 를 각각 구할 수 있다.

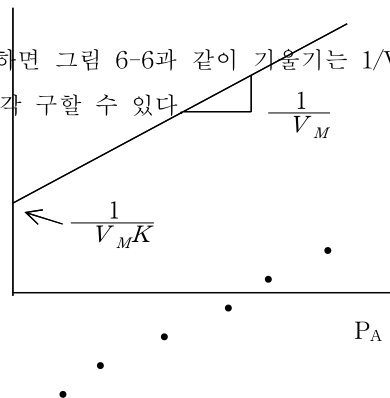


그림 6-6. P_A 와 P_A/V 에 관한 그래프

흡착된 분자 한 개당 덮는 면적을 a 라고 하면 V_M 에서부터 흡착된 고체의 표면적(S)을 계산할 수 있다.

$$S = \left[\frac{V_M N_0}{V_{reference\ condition}} \right] a$$

(6-14)

$$N_0 : \text{Avogadro 수}$$

$$V_{reference\ condition} : 22,400 \text{ cm}^3$$

2) 2개 이상의 기체가 동시에 흡착되는 경우의 Langmuir 등온선

두 개 이상의 기체(예, A, B 및 C)가 동시에 흡착되는 경우 각각의 기체에 대한 흡착과 탈착 평형식은 다음과 같다.

$$A \text{ 기체} : k_A P_A (1 - \theta_A - \theta_B - \theta_C) = k'_A \theta_A$$

$$B \text{ 기체} : k_B P_B (1 - \theta_A - \theta_B - \theta_C) = k'_B \theta_B$$

(6-15)

$$C \text{ 기체} : k_C P_C (1 - \theta_A - \theta_B - \theta_C) = k'_C \theta_C$$

위 식을 흡착질 A, B, C의 덮힘 정도(coverage)를 구하는 식으로 변형하면 아래와 같다.

$$A \text{ 기체} : \theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C}$$

$$B \text{ 기체} : \theta_B = \frac{K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C}$$

(6-16)

$$C \text{ 기체} : \theta_C = \frac{K_C P_C}{1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C}$$

위의 식을 전부 합하면

$$\begin{aligned} & \theta_A + \theta_B + \theta_C \\ &= (1 - \theta_A - \theta_B - \theta_C) (K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C) \end{aligned} \quad (6-17)$$

또는

$$\sum \theta_i = (1 - \sum \theta_i) (\sum K_i P_i) \quad (6-18)$$

$$\sum \theta_i = \frac{\sum K_i P_i}{1 + \sum K_i P_i} \quad (6-19)$$

$$1 - \sum \theta_i = \frac{1}{1 + \sum K_i P_i} \quad (6-20)$$

식 (6-20)를 (6-16)에 대입하면

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C} \quad (6-21)$$

$$\theta_B = \frac{K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C} \quad (6-22)$$

로 표현된다.

3. BET 등온선

다공성 흡착제의 표면적은 Brunauer, Emmett 및 Teller에 의해서 제안된 BET방법에 의해서 측정되고 있다. 이들은 Langmuir등온선을 다분자층 흡착으로 확대하여 적용하여서 BET식을 유도하였다. 첫 번째 분자층에서 기체 분자의 흡착(또는 응축)속도와 탈착(또는 비등)속도가 같으며 흡착열이 흡착 기체의 덮힘 정도(coverage)에 무관하다고 가정하고 두 번째 이상의 분자층에서 부터는 흡착은 바로 밑에 존재하는 층의 비어있는 흡착점에 비례하고 탈착은 덮힘 정도에 비례한다고 가정을 하며, 또한 흡착열이 첫 번째 분자층에서는 흡착열과 같고 그 이상의 분자층에서는 응축열과 같다고 가정하면 아래와 같이 BET식이 유도된다.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0} \quad (6-23)$$

여기서 V : 압력 P 에서 흡착된 가스의 부피
 V_m : 단층(monolayer)에 흡착된 가스의 부피
 P_0 : 실험조건에서 흡착질 가스의 포화증기압
 C : 가스의 흡착열 및 액화열과 지수적으로 연관된 상수

$$C = e^{(q_1 - q_L)/RT} \quad (6-24)$$

여기서 q_1 : 첫 번째 층에서의 흡착열
 q_L : 첫 번째 층을 제외한 다른 층에서의 흡착된 가스의 액화열

흡착이 식 (6-23)에 따른다면 실험데이터에서 $P/V(P_0 - P)$ 를 세로축에 P_0/P 를 가로축에 그리면 직선으로 회기분석(regression analysis)이 가능하다. 이 직선의 기울기와 절편으로부터 V_m 과 C 를 구할 수 있다.

4. Freundlich 등온선

Freundlich 등온선은 실험식으로 표현 가능하며

$$\Theta_A = c P_A^{1/n} \quad (6-25)$$

여기서 c 는 Freundlich 흡착등온식의 상수이며, n 은 실험상수이다. Freundlich 흡착등온식을 대수로 취하면 다음과 같다.

$$\ln q = \frac{1}{n} \ln x + \ln K \quad (6-26)$$

여기서 상수 n 과 K 는 기울기와 절편으로부터 각각 구할 수 있다.

Freundlich 등온선은 Langmuir 등온선이 잘 맞지 않는 흡착에 적합하며, 여기서 n 과 c 는 상수이고 $n > 1$ 이며 온도가 증가하면 감소하며 또한 통계적인 방법으로 Langmuir 등온선을 얻는 과정 중에서 모든 흡착점이 균일한 흡착세기를 가진다는 가정을 덜힘 정도에 따라서 지수함수적

으로 흡착열이 감소한다고 가정하면 이론적으로 유도될 수 있다. 상수 c 는 흡착점의 수를 나타내고 n 은 흡착된 분자간의 상호작용의 정도를 나타낸다. $n > 1$ 이면 흡착된 분자간에 척력이 존재하여서 압력이 증가하여도 흡착량의 증가가 작아서 흡착 등온선이 볼록해진다.

5. Redlich and Perterson의 흡착 등온선

세개의 파라미터를 이용한 흡착등온식으로 Redlich 와 Perterson이 molecular sieves의 기상 흡착에서 처음 제안하였고 다음 식과 같다.

$$q = \frac{aC}{1 + a/b \cdot C^{1-\beta}} \quad (6-27)$$

여기서 a , b , β 는 실험적인 상수이다.

식 (6-27)에서 높은 농도범위에서는 $a/b \cdot c^{1-\beta} > 1$ 이기 때문에 Freundlich의 흡착등온식을 따르며, 낮은 농도범위에서는 $a/b \cdot c^{1-\beta} \ll 1$ 이기 때문에 선형 흡착등온식으로 따르고, β 가 0인 경우는 Langmuir의 흡착등온식을 따른다.

6. Henry의 흡착등온식

액상 흡착에서 선형 등온식은 일반적으로 Henry법칙으로 나타낼 수 있다.

$$q = \beta c \quad (6-28)$$

여기서 c 는 평형에서 본체 용액의 농도, q 는 흡착제 무게당 흡착된 용질의 질량이며, β 는 흡착평형상수이다. 이러한 선형 등온식은 묽은 용액에 사용된다.

6-4 흡착 장치

흡착방법으로는 흡착제와 유체를 접촉시키는 방법에 따라 장치의 방식을 회분조작과 연속조작으로 분류하며, 회분조작에는 접촉여과 흡착법과 고정층 흡착법이 있으며 연속조작에는 이동층 흡착법과 유동층 흡착법이 있다. 기상 흡착에 있어서는 고정층을 통과, 흡착시키는 이동층 흡착법이 주이고 이밖에 향류식 연속흡착법도 사용되며, 액상에는 회분식(일회 및 다회), 향류 다단흡착법 및 유동층 흡착법등도 사용된다.

1. 회분 조작

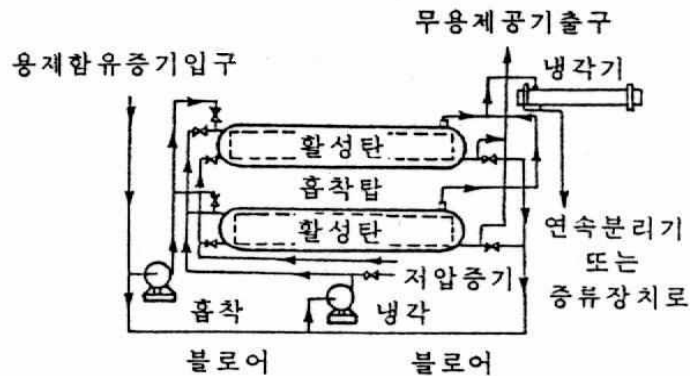
1) 접촉 여과 흡착장치 (contact filtration adsorber)

접촉여과 흡착법은 흡착제와 원료액을 교반조에서 혼합하고 평형에 도달하면 흡착제를 여과조에서 여과 분리하는 방법으로 묽은 용액에서 용질을 회수하거나 불순물을 제거하는 등 액상 흡착에 사용되는 회분식 흡착법이다. 접촉여과 흡착은 용액을 1회만 흡착제와 접촉시키는 단흡착, 용액이 여러 번 새로운 흡착제와 접촉시키는 병류 다회흡착 및 용액과 흡착제를 향류로 여러 번 접촉시키는

향류 다회흡착으로 분류할 수 있다. 또 흡착제의 사용량이 많을 때는 혼합조와 분리장치를 2조 혹은 3조 사용해서 여러 번 흡착 혹은 다단 흡착방식을 취하여 흡착제 사용

량을 절약한다. 조의 크기, 교반소요동력 등은 혼합조에서의 소요접촉시간에 의해 결정한다.

보통의 접촉시간은 흡착질이 분말활성탄일 때 0.1~0.3 wt% 범위에서는 10~15 min, 60~70%의 당액이면 80~90 °C에서 30min 정도 필요하다.



2) 고정층 흡착장치 (fixed-bed adsorber)

고정층 흡착법은 입상(granular)의 흡착제를 충전한 층(column)에 기체나 액체를 통과시켜 흡착시키는 방법이며, 흡착제가 포화되면 충전되어 있는 대로 탈착 재생(regeneration)하여 다시 사용한다. 이와 같이 흡착과 재생을 교대로 반복하는 방식으로 조작하기 때문에 보통 2~4개의 탑을 한 조로 하여 하나의 탑을 재생할 동안 다른 탑에서 흡착을 한다. 용매 증기의 흡착에 사용되는 전형적인 장치는 그림 6-7과 같다.

그림 6-7. 고정층 흡착 장치

높은 유량의 상향흐름(up flow)은 입자들을 유동화하여 마멸을 일으키고 미세한 입자의 손실을 가져올 수 있으므로 하향흐름(down flow)이 바람직하다. 유출기체내의 용질 농도가 어떤 값에 다다른거나 아니면 예정된 시간이 되면 밸브가 자동적으로 원료를 다른 고정층으로 돌리게 되며 이어 이미 사용된 고정층은 재생이 시작된다.

사용된 고정층의 재생은 뜨거운 불활성기체를 이용하나 용매가 물과 섞이지 않는 경우에는 수증기가 사용된다. 수증기가 고정층에서 응축하여 고체온도를 높여 탈착(desorption)에 필요한 에너지를 공급한다. 용매는 응축되어 물과 분리되며, 재사용하기 전에 건조된다. 흡착제 층은 냉각되고 불활 성체로 건조되지만, 전체 층을 주변 온도까지 낮출 필요는 없다. 흡착탑에서는 그림 6-8과 같이 3종류의 충전 방식이 있다.

그림 6-8. 흡착탑의 충전 형식

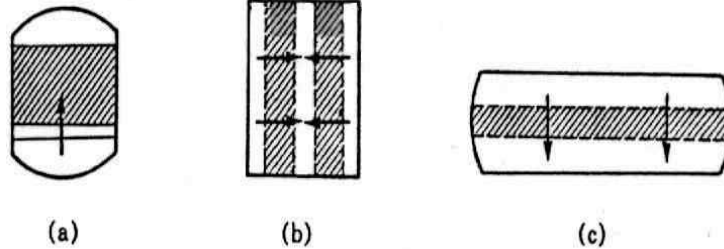
(a)는 가장 일반적인 용제 회수, 기체의 건조, 액상의 흡착등에 사용되며, 충전탑의 높이는 기체의 경우 0.5~2m, 액체의 경우는 수m~수십m이다. (b)는 고리모양으로 충전한 것이며 용제 회수, 건조 등에 사용된다. (c)는 용제 회수용이며 층높이는 0.30~0.80m이다.

2. 연속 조작

1) 이동

층 흡착 장치

보통 흡착제를 충전 상태로 유체와 반대방향으로 움직여서 연속적으로 처리하여 층길이는 고정층에서 흡착대의 길이만 된다. 그러므로 흡착대가 길어서 고정층으로 분리할 때 적합하며, 액체의 흡착이나 흡착량이 적은 기체성분의 분리에 사용된다. 그림



6-8과 같이 3종류의 충전 방식이 있다.

6-9는 기상 흡착에서의 이동층의 예로써 하이퍼 소퍼(Hypersober)의 개략도를 표시했다.

원료기체가 탑 중앙으로 들어가면 기체속의 흡착성분은 하강하는 흡착제(활성탄)에 의해 선택적으로 흡착되어 하강하여 스트리퍼(stripper)로 가열되고 다시 수증기에 의해 탈착되어 탑저 기체로서 분리된다. 한편 흡착성이 약한 성분은 탑을 상승하여 탑정 가스로서 배출된다. 탈착된 활성탄은 기체로서 탑정에 보내진다. 이 방식은 저급 탄화수소의 분리 혹은 CO, CO₂의 제거에 사용되고 있다.

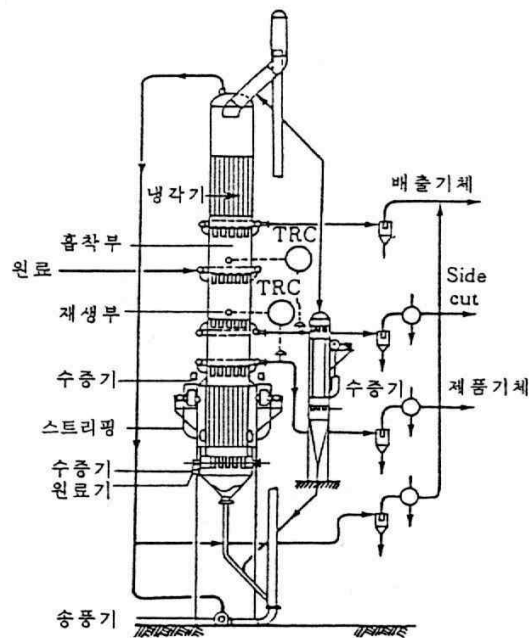


그림 6-9. 하이퍼 소퍼(Hypersober)의 개략도

2) 유동층 흡착 장치

유동층(fluidized bed)에서는 유체의 유

속이 크므로 작은 탑의 지름이라도 충분하며 또 가스의 경우 물질이동계수가 크므로 층높이를 낮게 해서 압력손실을 적게 할 수 있다. 문제점은 유동 또는 수송에 따른 입자의 마모인데 가스의 경우 한번의 작업 사이클에 대해 흡착제의 0.01~0.03%정도로 마모량을 억제할 수 가 있다.

유동층에 의한 용액 흡착은 물질이동의 입자내 저항이 크므로 그다지 유리하지 않지만 입자가 무거워지는 경우 혹은 처리액의 고형물이 섞여 있는 경우에는 사용할 수 있다. 그림 6-10은 활성탄에 의한 CS₂의 회수 장치를 나타내고 있다.

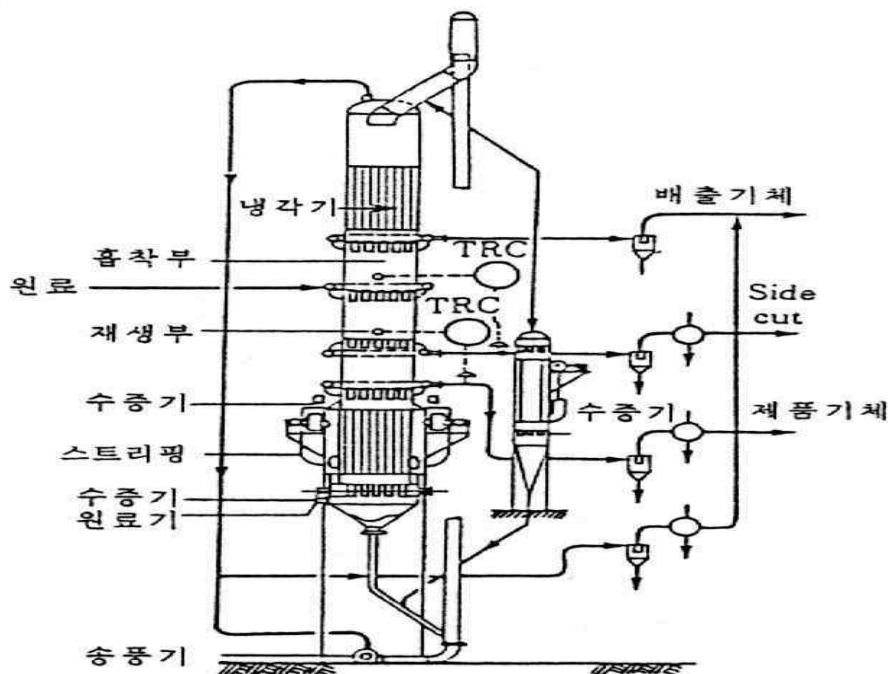


그림 6-10. 유동

층 흡착장치에 의한 용제(CS₂)의 회수

6-5 흡착의 응용

1. 탈색

설탕의 원료(raw sugar)를 탈색시키는 공정에 흡착이 이용된다. 즉 활성탄을 사용하여 설탕의 원료를 정제 및 탈색하여 제당용으로 가공하며 활성탄의 성질에 따라 제당공정의 정제 수준을 개선할 수 있다.

Duolite S-30이란 흡착제는 사탕무(sugar beet)주스로부터 color의 대부분을 제거할 수 있으며 carmel 및 melanoidin colorants를 흡착하는데 효과적이다. 이러한 종류의 resin은 포도주로

부터 갈색의 제거 및 배양액으로부터의 탈색하는데 이용된다. phenol-formaldehyde amine resin의 흡착제는 식물의 추출물에 존재하는 flavonoid pigment를 제거하는데 있어서 특히 유용하다.

2. 항생제

거대기공 폴리머 흡착제를 이용하여 항생물질을 회수하고 정제한다. 활성탄은 발효배양액으로부터 cephalosporin C를 효과적으로 제거하기 위하여 사용되었다. 여과액을 styrene-divinylbenzene resin(XAD-2)으로 된 column에 통과시키며 1/2 bed volume의 deionized water을 column에 통과 시킨 후 2½ bed volume의 10% aqueous isopropanol solution을 통과시켜 cephalosporin C를 얻는다.

흡착제의 재생은 50% aqueous methanol과 NaOH를 사용 한 후 증류수로 세척한다. 활성탄을 흡착제로 사용할 때는 deionized water와 aqueous acetone을 이용하여 세척한다.

3. 미생물 흡착

흡착제는 미생물 흡착에도 사용될 수 있는데 활성탄, 실리카겔, 그리고 알루미늄-실리케이트 등은 박테리아, 곰팡이, 바이러스 등의 흡착에 사용되어진다. 상세한 예는 표 6-1에 나와 있고 이것에 의하면 고체 표면의 정지된 세포의 흡착은 혼합물을 정제시키거나 성분의 분리의 사용된다.

표 6-1. 목탄과 실리케이트에 대한 미생물체 흡착

미생물체	흡착질	능력(cells/g)
바실러스 균	목 탄	50×10^{10}
대장균	목 탄	50×10^{10}
대장균(세균분해바이러스) T_4	활성탄	1.6×10^{12}
대장균(세균분해바이러스) T_2	활성탄	3×10^8
대장균(세균분해바이러스) MS_2	유연탄	4×10^6
대장균(세균분해바이러스) f_2	활성탄	$2 \sim 46 \times 10^5$
소아마비 바이러스	활성탄	6.5×10^6
소아마비 바이러스	실리케이트	$7 \sim 9 \times 10^5$

4. 유기산과 아민

활성탄 흡착제는 수용액으로부터 유기산과 아민을 제거하기 위해 사용해 왔다. 활성탄은 이

온교환 수지와 달리 고정된 이온 교환 그룹이 없기 때문에 활성탄은 특히 소수성이 있는 용액에 대해 재생이 느리며 이온 유출 효과는 나타나지 않는다. 흡착되는 양은 성분의 수용성(solubility)에 반비례하며 친수성 그룹(-OH)의 치환은 흡착된 용액의 양을 줄이고 재생속도를 증가시킨다. 반대로 소수성그룹(-Cl)의 치환은 흡착된 용액의 양이 증가하고 재활성의 효과가 감소한다.

5. 에탄올 흡착

회석된 수용성 발효배지로부터 에탄올을 분리하는 공정에서 발효배지는 활성탄 또는 지오라이트(zeolite)를 지나게 된다. 흡착제가 흡착 관계에 도달하였을 때, 발효배지의 influx는 중단되고 CO₂와 같은 운반기체(carrier gas)가 흡착된 에탄올과 물을 제거하고, 순수한 에탄올을 생산(95% 에탄올)한다. 에탄올 흡착은 미생물 의한 에탄올발효에서 에탄올이 미생물에 독성을 나타내는 농도이하로 에탄올의 농도를 저하시켜 에탄올의 생산성을 향상시킬 수 있다.